

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ :</p> <p>A01N 43/713, 43/90, 47/06, 47/22, C07D 401/06, 257/04, 215/58 // (A01N 43/713, 57:14, 47:36, 47:34, 43:653, 43:60, 43:50, 43:42, 39:02, 35:10) (A01N 43/90, 57:14, 47:36, 47:34, 43:653, 43:60, 43:50, 43:42, 39:02, 35:10)</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/00020</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 7. Januar 1999 (07.01.99)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/02819</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 13. Mai 1998 (13.05.98)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 197 27 410.2 27. Juni 1997 (27.06.97) DE</p> <p>(71) Anmelder: HOECHST SCHERING AGREVO GMBH [DE/DE]; Mirastrasse 54, D-13509 Berlin (DE).</p> <p>(72) Erfinder: GIENCKE, Wolfgang; Am Steinberg 45, D-65719 Hofheim (DE). BIERINGER, Hermann; Eichenweg 26, D-65817 Eppstein (DE). ROSINGER, Christopher; Am Hochfeld 33, D-65719 Hofheim (DE). KAPPE, Thomas; Obere Teichstrasse 19e, A-8010 Graz (AT).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UZ, VN, YU, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.</p>	
<p>(54) Title: 3-(5-TETRAZOLYL CARBONYL)-2-QUINOLONES AND PRODUCTS FOR PROTECTING USEFUL PLANTS CONTAINING THE SAME</p>		
<p>(54) Bezeichnung: 3-(5-TETRAZOLYLCARBONYL)-2-CHINOLONE UND DIESE ENTHALTENDE NUTZPFLANZEN-SCHÜTZENDE MITTEL</p>		
<p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to substituted 3-(5-tetrazolyl carbonyl)-2-quinolones of general formula (I) and to products for protecting useful plants containing the same. In said general formula (I), -A¹-, -A²- and -A³- can each mean a direct bond or a divalent carbonyl analogue group, and X¹, X², X³ and X⁴ mean different organic radicals. The inventive products can be used to reduce the unwanted damage caused to useful plants by herbicides.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Es werden substituierte 3-(5-Tetrazolylcarbonyl)-2-chinolone der allgemeinen Formel (I) und sie enthaltende nutzpflanzenschützende Mittel beschrieben. In dieser allgemeinen Formel (I) können -A¹-, -A²- und -A³- jeweils eine direkte Bindung oder eine divalente carbonylanaloge Gruppe, sowie X¹, X², X³ und X⁴ verschiedene organische Reste bedeuten. Durch die Verwendung dieser Mittel können die durch Herbizide verursachten unerwünschten Schäden an Nutzpflanzen reduziert werden.</p> <div data-bbox="678 1234 1331 1711" data-label="Chemical-Block"> <p style="text-align: right;">(I)</p> </div>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

3-(5-Tetrazolylcarbonyl)-2-chinolone und diese enthaltende nutzpflanzen-schützende Mittel

Die vorliegende Erfindung betrifft nutzpflanzenschutzende Mittel, die substituierte 3-(5-Tetrazolylcarbonyl)-2-chinolone und gegebenenfalls Herbizide enthalten, sowie bestimmte substituierte 3-(5-Tetrazolylcarbonyl)-2-chinolone.

Bei der Bekämpfung unerwünschter Schadpflanzen in land- und forstwirtschaftlichen Nutzpflanzenkulturen mit Herbiziden werden - in an sich unerwünschter Weise - häufig auch die Nutzpflanzen durch die verwendeten Herbizide mehr oder weniger stark geschädigt. Durch den Einsatz sogenannter "Safener" oder "Antidots" können in manchen Fällen die Nutzpflanzen gegen die phytotoxischen Eigenschaften der Herbizide geschützt werden, ohne daß die herbizide Wirkung gegenüber den Schadpflanzen beeinträchtigt wird.

Die bislang als Safener bekannt gewordenen Verbindungen weisen unterschiedliche chemische Strukturen auf. So sind aus US-A 4,902,340 Derivate von Chinolin-8-oxo-alkancarbonsäuren als Safener für Herbizide aus der Reihe der Diphenylether und der Pyridyloxyphenoxypropionsäuren und aus US-A 4,851,031 analoge Chinolinstrukturen als Safener für Herbizide aus der Reihe der Imidazolinone bekannt. In WO 91/07874 werden Pyrazoline und in US-A 5,401,700 Pyrazole als Safener für Aryloxyphenoxy-carbonsäuren beschrieben. EP-A 0 520 371 nennt Isoxazoline sowie Isothiazoline als geeignete Safener für verschiedene Arten von Herbiziden, wobei Aryloxyphenoxy-carbonsäuren, Sulfonylharnstoffe und Imidazolinone als bevorzugte Herbizide genannt sind.

T. Kappe et al. beschreiben in *J. Heterocyclic Chem.*, 21, 1881 (1984) neben der Synthese auch die entzündungshemmenden Eigenschaften einiger heterocyclischer Verbindungen, darunter auch die von 1,2-Dihydro-4-hydroxy-1-methyl-3-(5-

tetrazolylcarbonyl)-2-chinolon. Dieselben Autoren berichten in *J. Heterocyclic Chem.*, **26**, 1555 (1989) über die Synthese und die fungiziden Eigenschaften einiger heterocyclischer Verbindungen, darunter auch 1,2-Dihydro-6-hydroxy-5-(5-tetrazolylcarbonyl)-4*H*-pyrrolo[3,2,1-*ij*]chinolin-4-on, das als N-überbrücktes 3-(5-Tetrazolylcarbonyl)-2-chinolon aufzufassen ist. In WO 93/10783 werden Derivate des 2-Chinolons - unter anderem am Chinolin-Stickstoff unsubstituierte 3-(5-Tetrazolylcarbonyl)-2-chinolone - als selektive nicht-kompetitive Antagonisten von Rezeptoren des N-Methyl-D-aspartats und der 2-Amino-3-hydroxy-5-methyl-4-isoxazol-propionsäure beschrieben. Aus US-A 5,378,694 sind die antiviralen Eigenschaften von ebenfalls Derivaten des 2-Chinolons bekannt. Dort werden substituierte 2-Chinolone aufgeführt, die in 3-Position eine Formyl-, eine Alkylcarbonyl- oder eine Alkenylcarbonyl-, nicht jedoch eine 5-Tetrazolylcarbonylgruppe tragen.

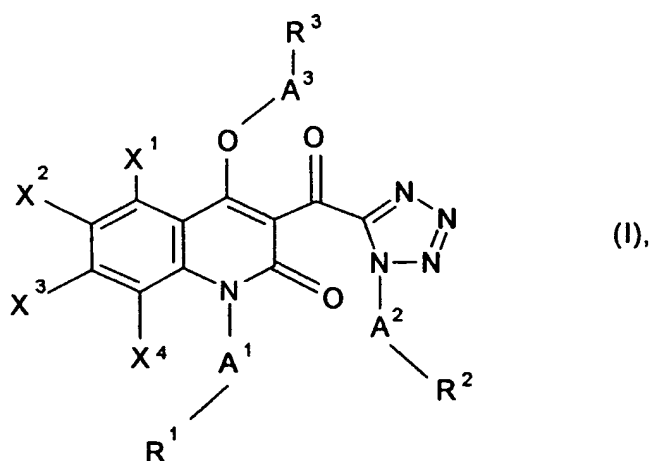
Die Safener-Wirkung von substituierten 3-(5-Tetrazolylcarbonyl)-2-chinolonen ist bislang nicht beschrieben.

Bei der Anwendung von Safenern zum Schutz der Nutzpflanzen vor den Herbizidschädigungen hat sich gezeigt, daß die bekannten Safener in vielen Fällen immer noch gewisse Nachteile aufweisen können. Dazu zählen:

- der Safener vermindert die Wirkung der Herbizide gegen die Schadpflanzen,
- die nutzpflanzenschützenden Eigenschaften sind nicht ausreichend, in Kombination mit einem gegebenen Herbizid ist das Spektrum der Nutzpflanzen, in denen der Safener/Herbizid-Einsatz erfolgen soll, nicht ausreichend groß,
- ein gegebener Safener ist nicht mit einer ausreichend großen Anzahl von Herbiziden kombinierbar.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung nutzpflanzenschützender Mittel, die Verbindungen mit verbesserter Safener-Wirkung und gegebenenfalls Herbizide enthalten.

Die Lösung der Aufgabe sind gegebenenfalls mindestens ein Herbizid enthaltende nutzpflanzenschützende Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt mindestens eines substituierten 3-(5-Tetrazolylcarbonyl)-2-chinolons der allgemeinen Formel I, gegebenenfalls auch in seiner Salzform



in der

-A¹-, -A²- und -A³- jeweils unabhängig voneinander eine direkte Bindung oder eine divalente Einheit aus der Gruppe -C(=Y)-, -C(=Y)-Z-, -S(=O)-, -SO₂- und -SO₂NR⁴-;

Y Sauerstoff oder Schwefel;

Z Sauerstoff, Schwefel oder NR⁴;

R¹, R², R³ und R⁴ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl-C₁-C₆-Alkyl, gegebenenfalls substituiertes C₂-C₆-Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes C₂-C₆-Alkynyl, gegebenenfalls substituiertes C₃-C₉-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Nitro, Cyano, Thiocyanato, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkynyl, C₃-C₉-Cycloalkyl, das unsubstituiert oder substituiert sein kann, Phenyl, das unsubstituiert oder substituiert sein kann, Heterocyclyl mit insgesamt 3 bis 6 Ringatomen, wovon 1 bis 3 Heteroringatome sind und aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel stammen und der Heterocyclus unsubstituiert oder substituiert sein kann, substituiertes C₁-C₆-Alkyl;

X¹, X², X³ und X⁴ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Amino, Carboxyl, Formyl, Hydroxy, Halogen, Nitro, Cyano, Thiocyanato, -B-R⁵, -B-R⁶, oder zwei benachbarte X gemeinsam mit den Ringatomen, an denen sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen teilgesättigten oder ungesättigten Ring, der bis zu 3 gleiche oder verschiedene Heteroatome aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff enthalten kann, wobei dieser Ring unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, C₁-C₄-Alkyl und Oxo substituiert sein kann, bildend;

-A¹-R¹ und X⁴ gemeinsam mit den Ringatomen, an denen sie gebunden sind, einen fünf-, sechs- oder siebengliedrigen teilgesättigten oder ungesättigten Ring, der bis zu 3 gleiche oder verschiedene Heteroatome aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff enthalten kann, wobei dieser Ring unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, C₁-C₄-Alkyl und Oxo substituiert sein kann, bildend;

-B- eine direkte Bindung oder eine divalente Einheit aus der Gruppe $-NR^7$ -, $-NR^7-O$ -, $-NR^7-CO$ -, $-NR^7-CO_2$ -, $-NR^7-CO-NR^8$ -, $-S(=O)_p$ -, $-S(=O)_p-O$ -, $-C(=Y)$ -, $-C(=Y)-Y$ -, $-O-CO_2$ - und $-O$ -;

R^5 jeweils substituiertes oder unsubstituiertes C_1 - C_6 -Alkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl oder C_2 - C_6 -Alkynyl;

R^6 einen teil- oder ungesättigten carbocyclischen Rest, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, Phenyl oder Heterocyclyl, die jeweils substituiert oder unsubstituiert sein können;

R^7 und R^8 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_1 - C_5 -Alkylcarbonyl, Phenyl oder Benzyl;

p 0, 1 oder 2

bedeuten.

Je nach Art der oben definierten Substituenten können die Verbindungen der allgemeinen Formel I saure oder basische Eigenschaften aufweisen und Salze bilden. Tragen die Verbindungen der allgemeinen Formel I beispielsweise Gruppen wie Hydroxy, Carboxy oder andere, saure Eigenschaften induzierende Gruppen, oder ist zum Beispiel $-A^3$ eine direkte Bindung und gleichzeitig R^3 Wasserstoff, so können diese Verbindungen mit Basen zu Salzen umgesetzt werden. Geeignete Basen sind beispielsweise Hydroxide, Carbonate, Hydrogencarbonate der Alkali- und Erdalkalimetalle, insbesondere die von Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium, weiterhin Ammoniak, primäre, sekundäre und tertiäre Amine mit (C_1-C_4) -Alkylresten sowie Mono-, Di- und Trialkanolamine von (C_1-C_4) -Alkanolen. Tragen die Verbindungen der allgemeinen Formel I beispielsweise Gruppen wie Amino, Alkylamino oder andere, basische Eigenschaften induzierende Gruppen, oder ist zum Beispiel

-A²- eine Bindung und gleichzeitig R² Wasserstoff, so können diese Verbindungen mit Säuren zu Salzen umgesetzt werden. Geeignete Säuren sind beispielsweise Mineralsäuren, wie Salz-, Schwefel- und Phosphorsäure, organische Säuren, wie Essigsäure, und saure Salze, wie NaHSO₄ und KHSO₄. Die so erhältlichen Salze weisen ebenfalls nutzpflanzenschützende Eigenschaften auf.

Substituierte 3-(5-Tetrazolylcarbonyl)-2-chinolone der allgemeinen Formel I mit den oben angegebenen Bedeutungen sind neu und ebenfalls Teil der Erfindung mit Ausnahme der Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der

- a) -A¹-, -A²- und -A³- jeweils eine direkte Bindung und R¹ Methyl und R², R³, X¹, X², X³ und X⁴ jeweils Wasserstoff,
- b) -A¹-R¹ und X⁴ gemeinsam -(CH₂)₂- und -A²- und -A³- jeweils eine direkte Bindung und R², R³, X¹, X² und X³ jeweils Wasserstoff,
- c) -A¹- eine direkte Bindung und R¹ Wasserstoff

bedeuten.

In den nutzpflanzenschützenden Mitteln sind solche Verbindungen der allgemeinen Formel I bevorzugt, in der

-A¹- und -A²- jeweils eine direkte Bindung;

-A³- eine direkte Bindung oder eine divalente Einheit aus der Gruppe -C(=Y)- und -C(=Y)-Z-;

R¹, R², R³ und R⁴ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl-C₁-C₆-Alkyl, gegebenenfalls substituiertes C₂-C₆-Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes

C₂-C₆-Alkynyl, gegebenenfalls substituiertes C₃-C₉-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch ein n oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkynyl, C₃-C₉-Cycloalkyl, das unsubstituiert oder substituiert sein kann, Phenyl, das unsubstituiert oder substituiert sein kann, Heterocyclyl mit insgesamt 3 bis 6 Ringatomen, wovon 1 bis 3 Heteroringatome sind und aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel stammen und der Heterocyclus unsubstituiert oder substituiert sein kann, substituiertes C₁-C₆-Alkyl;

X¹, X², X³ und X⁴ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Amino, Hydroxy, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₂-C₆-Alkenyloxy, C₂-C₆-Alkynyloxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylcarbonyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl oder C₁-C₄-Alkylthiocarbonyl, wobei die vorstehend genannten Kohlenwasserstoffreste durch ein oder mehrere gleiche oder verschiedene Halogenatome substituiert sein können;

-A¹-R¹ und X⁴ gemeinsam mit den Ringatomen, an denen sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen teilgesättigten oder ungesättigten Ring, der bis zu 3 gleiche oder verschiedene Heteroatome aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff enthalten kann, wobei dieser Ring unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, C₁-C₄-Alkyl und Oxo substituiert sein kann, bildend, bedeuten.

In den nutzpflanzenschützenden Mitteln sind solche Verbindungen der allgemeinen Formel I besonders bevorzugt, in der

-A¹- und -A²- jeweils eine direkte Bindung;

-A³- eine direkte Bindung oder eine divalente Einheit aus der Gruppe -CO-, -CO₂- und -CONR⁴-;

R¹, R², R³ und R⁴ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl-C₁-C₆-Alkyl, gegebenenfalls substituiertes C₂-C₄-Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes C₂-C₄-Alkynyl, gegebenenfalls substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkynyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, Phenyl, das unsubstituiert oder substituiert sein kann, Heterocyclyl mit insgesamt 3 bis 6 Ringatomen, wovon 1 bis 3 Heteroringatome sind und aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel stammen und der Heterocyclus unsubstituiert oder substituiert sein kann, substituiertes C₁-C₆-Alkyl;

X¹, X², X³ und X⁴ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Amino, Hydroxy, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₂-C₄-Alkenyloxy, C₂-C₄-Alkynyloxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylcarbonyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, wobei die vorstehend genannten Kohlenwasserstoffreste durch ein oder mehrere gleiche oder verschiedene Halogenatome substituiert sein können;

-A¹-R¹ und X⁴ gemeinsam mit den Ringatomen, an denen sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen teilgesättigten oder ungesättigten Ring, der ein Sauerstoffatom oder bis zu zwei Stickstoffatome enthalten kann und dieser Ring unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe C₁-C₄-Alkyl und Oxo substituiert sein kann, bildend, bedeuten.

Die Bezeichnung 'Halogen' umfaßt Fluor, Chlor, Brom und Jod.

Die Bezeichnungen 'Alkyl', 'Alkenyl' und 'Alkinyl' bedeuten, daß die Kohlenstoffkette verzweigt oder unverzweigt sein kann. Die beiden letztgenannten Bezeichnungen sind so zu verstehen, daß sich die Mehrfachbindung an beliebiger Position des betreffenden ungesättigten Restes befinden kann.

Phenyl- C_1 - C_6 -Alkyl bedeutet einen C_1 - C_6 -Alkylrest, der an beliebiger Position Phenyl trägt, wobei die Verknüpfung von Phenyl- C_1 - C_6 -Alkyl mit dem restlichen Teil des 3-(5-Tetrazolylcarbonyl)-2-chinolons der allgemeinen Formel I über ein aliphatisches Kohlenstoffatom des C_1 - C_6 -Restes erfolgt.

Unter Heterocyclyl ist ein Rest zu verstehen, der auf einen drei- bis sechsatomigen, einkernigen, gesättigten, teilgesättigten, ungesättigten oder aromatischen Ring zurückzuführen ist, von dessen drei bis sechs Ringatomen ein bis drei Atome unabhängig voneinander aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel stammen können, z. B. Aziridin, Azirin, Oxiran, Thietan, Dioxolan, Furan, Thiophen, Pyrrol, Pyrrolidin, Imidazol, Imidazolidin, Pyran, Tetrahydropyran, Thiapyran, Pyridin, Piperidin, Dioxan, Pyrimidin, Morpholin, wobei die Verknüpfung zum Tetrazolylcarbonyl-2-chinolon an beliebiger Position des heterocyclischen Ringes erfolgen kann, sofern es die Bindigkeit des Verknüpfungsatoms erlaubt. Unter einem teilgesättigten oder ungesättigten carbocyclischen Rest ist ein drei- bis achtatomiger aus Kohlenstoffatomen aufgebauter Ring zu verstehen, wie Cyclopropenyl, Cyclobutenyl, Cyclopentenyl, Cyclopentadienyl, Cyclohexenyl.

Falls nicht ausdrücklich anders definiert, ist unter dem Begriff 'gegebenenfalls substituiert' im Zusammenhang mit Alkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkyl-, Phenyl-, Phenyl- C_1 - C_6 -Alkyl-, Heterocyclyl-, teilgesättigten, ungesättigten, carbocyclischen Resten zu verstehen, daß diese Reste entweder unsubstituiert sind, oder daß ein oder mehrere Wasserstoffatome durch die äquivalente Anzahl gleicher oder verschiedener Substituenten aus der Gruppe Halogen, Hydroxy, Nitro, Cyano, Oxo, C_1 - C_3 -Alkoxy, Halogen- C_1 - C_3 -alkoxy, Halogen- C_1 - C_3 -alkyl ersetzt sind. Halogen- C_1 - C_3 -alkoxy, Halogen- C_1 - C_3 -alkyl bedeuten, daß ein oder mehrere Wasserstoffatome

durch die entsprechende Anzahl gleicher oder verschiedener Halogenatome substituiert sind.

Für den Fall daß -A¹-, -A²- und/oder -A³- eine divalente Einheit bedeuten, die unsymmetrisch ist, d.h. daß sie zwei Möglichkeiten der Verknüpfung erlaubt, sind jeweils beide Möglichkeiten der Verknüpfung von -A¹-, -A²- und/oder -A³- mit R¹, R² und/oder R³ einerseits und dem 3-(5-Tetrazolylcarbonyl)-2-chinolon andererseits durch die allgemeine Formel I umfaßt. Das gleiche gilt sinngemäß für -B- und R⁵ beziehungsweise R⁶.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I können je nach Art und Verknüpfung der Substituenten als Stereoisomere vorliegen. Sind beispielsweise eine oder mehrere Alkenylgruppen vorhanden, so können Diastereomere auftreten. Sind beispielsweise ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden, so können Enantiomere und Diastereomere auftreten. Stereoisomere lassen sich aus den bei der Herstellung anfallenden Gemischen nach üblichen Trennmethoden, beispielsweise durch chromatographische Trennverfahren, erhalten. Ebenso können Stereoisomere durch Einsatz stereoselektiver Reaktionen unter Verwendung optisch aktiver Ausgangs- und/oder Hilfsstoffe selektiv hergestellt werden. Die Erfindung betrifft auch alle Stereoisomeren und deren Gemische, die von der allgemeinen Formel I umfaßt, jedoch nicht spezifisch definiert sind.

Die Kombinationsmöglichkeiten der verschiedenen Substituenten der allgemeinen Formel I sind so zu verstehen, daß die allgemeinen Grundsätze des Aufbaus chemischer Verbindungen zu beachten sind, d.h. daß nicht Verbindungen gebildet werden, von denen der Fachmann weiß, daß sie chemisch instabil oder nicht möglich sind.

Bevorzugt sind auch solche Mittel, die mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I und mindestens ein Herbizid aus den Gruppen

- A) Phenoxyphenoxycarbonsäuren und Heteroaryloxyphenoxycarbonsäuren
- B) Sulfonylharnstoffe
- C) Imidazolinone
- D) Triazolopyrimidinsulfonamide
- E) Pyrimidinyloxy-pyridincarbonsäurederivate, Pyrimidinyloxy-benzoesäure
derivate
- F) Cyclohexandionoxime
- G) Benzoylcyclohexandione
oder
- H) S-(N-Alkyl-carbaniloylmethyl)-dithiophosphorsäurederivate

enthalten.

Beispiele solcher für eine Kombination mit Verbindungen der allgemeinen Formel I
geeigneter Herbizide sind

- A) Phenoxyphenoxycarbonsäure- und Heteroaryloxyphenoxycarbonsäure-(C₁-
C₄)-alkyl-, -(C₂-C₄)-alkenyl-, -(C₂-C₄)-alkinylester;
- B) Pyrimidinaminocarbonyl- und Triazinylaminocarbonyl-[benzol-, pyridin-,
pyrazol-, thiophen- und (alkylsulfonyl)alkylamino-]sulfamide;
- C) Alkyl-2-(4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)pyridincarbonsäuren,
Alkyl-2-(4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)benzolcarbonsäuren, 2-
(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)chinolincarbonsäuren;
- D) N-Phenyl-1,2,4-triazolo[1,5-c]pyrimidin-2-sulfonamide;
- E) 3-Pyrimidin-2-yl-oxy-pyridin-2-carbonsäureester, 2,6-Bis(pyrimidin-2-yl-
oxy)benzoesäureester
- F) 5-substituierte 2-(1-Alkoxyiminoalkyl)-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-one;
- G) 2-Benzoylcyclohexan-1,3-dione;
- H) S-(N-Alkyl-carbaniloylmethyl)-dithiophosphorsäure-O,O-dialkylester.

Beispiel besonders geeigneter Herbizide sind solche, die aus den Gruppen

- A) 2-(4-(2,4-Dichlorphenoxy)phenoxy)propionsäuremethylester (A1),
 2-(4-(5-Trifluormethyl-2-pyridyloxy)phenoxy)propionsäurebutylester (A2),
 2-(4-(6-Chlor-2-chinoxalyloxy)phenoxy)propionsäuremethylester (A3),
 2-(4-(6-Chlor-2-chinoxalyloxy)phenoxy)propionsäureethylester (A4),
 2-(4-(6-Chlor-2-chinoxalyloxy)phenoxy)propionsäure (A5),
 2-(4-(6-Chlor-2-chinoxalyloxy)phenoxy)propionsäure-2-isopropyliden-
 aminoxyethylester (A6),
 2-(4-(6-Chlorbenzoxazol-2-yloxy)phenoxy)propionsäureethylester (A7),
 2-(4-(6-Chlorbenzoxazol-2-yloxy)phenoxy)propionsäureethylester
 D(+)-Isomer (A8),
 2-(4-(6-Chlorbenzthiazol-2-yloxy)phenoxy)propionsäureethylester (A9);
- B) 1-(2-Chlorphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff
 (B1), 1-(2-Ethoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4-chlor-6-methoxy-pyrimidin-2-
 yl)harnstoff (B2), 1-(2-Methoxyphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-
 triazin-2-yl)-harnstoff (B3), 1-(2-Chlorethoxyphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-
 methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff (B4), 1-(2-Methoxycarbonyl-
 phenylsulfonyl)-3-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)harnstoff (B5), 1-(2-
 Methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-
 yl)harnstoff (B6), 1-(2-Methoxycarbonylbenzylsulfonyl)-3-(4,6-
 dimethoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (B7), 1-(2-Methoxycarbonyl-
 phenylsulfonyl)-3-(4,6-difluormethoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (B8), 1-(2-
 Methoxycarbonylthiophen-3-yl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-
 yl)harnstoff (B9), 1-(4-Ethoxycarbonyl-1-methylpyrazol-5-yl-sulfonyl)-3-(4,6-
 dimethoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (B10), 5-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl-
 carbamoylsulfamoyl)-1-(2-pyridyl)pyrazol-4-carbonsäuremethylester (B11), 3-
 (4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-(N-methyl-N-methylsulfonylaminosul-
 fonyl)harnstoff (B12), 1-(3-N,N-Dimethylaminocarbonylpyridin-2-ylsulfonyl)-3-
 (4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)harnstoff (B13), 1-(3-Ethylsulfonylpyridin-2-
 ylsulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (B14),

2-[3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)ureidosulfonyl]-6-trifluormethyl-3-pyridin-carbonsäuremethylester (B15), 3-(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2-methoxycarbonyl-5-iodphenylsulfonyl)-3-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)harnstoff (B16), Iod- oder aminosubstituierte Pyridylsulfonylharnstoffe, wie sie in DE-A 40 00 503 und DE-A 40 30 577 beschrieben sind, Alkoxyphenoxy-sulfonylharnstoffe wie sie in EP-A 0 342 569 beschrieben sind;

- C) 2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolidin-2-yl)-4-methylbenzoesäure (C1), 5-Ethyl-2-(4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolidin-2-yl)pyridin-3-carbonsäure (C2), 2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolidin-2-yl)chinolin-3-carbonsäure (C3), 2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolidin-2-yl)pyridin-3-carbonsäure (C4), 5-Methyl-2-(4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolidin-2-yl)pyridin-3-carbonsäure (C5);
- D) N-(2,6-Difluorphenyl)-7-methyl-1,2,4-triazolo[1,5-c]pyrimidin-2-sulfonamid (D1), N-(2,6-Dichlor-3-methylphenyl)-5,7-dimethoxy-1,2,4-triazolo[1,5-c]pyrimidin-2-sulfonamid (D2), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonylphenyl)-5,7-dimethyl-1,2,4-triazolo[1,5-c]pyrimidin-2-sulfonamid (D3);
- E) 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)oxy-pyridin-2-carbonsäurebenzylester (E1), 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)oxy-pyridin-2-carbonsäuremethylester (E2), 2,6-Bis[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)oxy]benzoesäureester (E3), 2,6-Bis[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)oxy]benzoesäure-(1-ethoxycarbonyloxyethyl)ester (E4);
- F) 3-(1-Allyloxyiminobutyl)-4-hydroxy-6,6-dimethyl-2-oxocyclohex-3-en-carbonsäuremethylester (F1), 2-(1-Ethoxyiminobutyl)-5-(2-ethylthiopropyl)-3-hydroxy-2-cyclohex-2-en-1-on (F2), 2-(1-Ethoxyiminobutyl)-5-(2-phenylthiopropyl)-3-hydroxy-2-cyclohex-2-en-1-on (F3), 2-(1-(3-Chlorallyloxy)iminopropyl)-5-(2-ethylthiopropyl)-3-hydroxy-2-cyclohex-2-en-1-on (F4), 2-(1-Ethoxyiminobutyl)-3-hydroxy-5-(thian-3-yl)-2-cyclohex-2-en-1-on (F5), 2-(1-Ethoxyiminopropyl)-5-(2,4,6-trimethylphenyl)-3-hydroxy-2-cyclohex-2-en-1-on (F6);

- G) 2-(2-Chlor-4-methylsulfonylbenzoyl)cyclohexan-1,3-dion (G1), 2-(2-Nitro-3-methylsulfonylbenzoyl)-4,4-dimethylcyclohexan-1,3-dion (G2), 2-(2-Nitrobenzoyl)-4,4-dimethylcyclohexan-1,3-dion (G3);
- H) S-(4-Chlor-N-isopropyl-carbaniloylmethyl)-dithiophosphorsäure-O,O-dimethylester stammen.

Die folgenden Zitate stehen beispielhaft:

B16 ist bekannt aus WO 92/13845. D3 ist bekannt aus US-A 4 988 812. E1 und E2 sind bekannt aus EP-A 0 249 707. E3 ist bekannt aus EP-A 0 321 846. E4 ist bekannt aus EP-A 0 472 113. G2 ist bekannt aus WO 91/13548. G3 ist bekannt aus EP-A 0 274 634. Alle anderen unter A) bis H) genannten Herbizide sind bekannt aus "The Pesticide Manual", 10. Aufl. (1994), Brit. Crop. Prot. Council, London.

Für den Fall, daß die erfindungsgemäßen Mittel Herbizide enthalten, werden diese Mittel nach entsprechender Verdünnung entweder direkt auf die Anbaufläche oder auf die bereits gekeimten Schad- und/oder Nutzpflanzen oder auf die bereits aufgelaufenen Schad- und/oder Nutzpflanzen appliziert. Für den Fall, daß die erfindungsgemäßen Mittel kein Herbizid enthalten, können diese Mittel

- im sogenannten Tankmix-Verfahren - d.h. unmittelbar vor dem Aufbringen auf die zu behandelnde Fläche erfolgt anwenderseits die Vermischung und Verdünnung der separat käuflichen Produkte nutzpfanzenschützendes Mittel und Herbizid -, oder
- zeitlich vor der Anwendung eines Herbizids, oder
- zeitlich nach der Anwendung eines Herbizids, oder
- zur Saatgut-Vorbehandlung, d.h. zur Beizung des Nutzpflanzensaatguts verwendet werden.

Bevorzugt ist die gemeinsame Anwendung von Safener und Herbizid als Fertigformulierung oder die Anwendung im Tankmix-Verfahren.

Das Gewichtsverhältnis Safener zu Herbizid kann innerhalb weiter Grenzen variieren und liegt vorzugsweise im Bereich von 1:10 bis 10:1, insbesondere von 1:10 bis 5:1. Das optimale Gewichtsverhältnis Safener zu Herbizid hängt von den eingesetzten Wirkstoffen Safener und Herbizid und von der Art der zu schützenden Nutzpflanzen ab. Die erforderliche Aufwandmenge an Safener kann je nach verwendetem Herbizid und Art der zu schützenden Nutzpflanze innerhalb weiter Grenzen variieren und liegt in der Regel im Bereich von 0,001 bis 5 kg, vorzugsweise 0,005 bis 0,5 kg Safener je Hektar.

In der Regel können die erfindungsgemäßen Mittel zum Schutz verschiedener Nutzpflanzenkulturen wie Getreide, Baumwolle, Raps und Sojabohne eingesetzt werden. Bevorzugte Nutzpflanzenkulturen sind Gerste, Hafer, Roggen, Mais, Sorghum und Weizen, besonders bevorzugt ist Mais.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I und deren Kombinationen mit einem oder mehreren der genannten Herbizide können in Abhängigkeit von den vorgegebenen chemisch-physikalischen und biologischen Parametern auf verschiedene Arten formuliert werden. Als Formulierungsarten sind beispielsweise geeignet:

- Emulgierbare Konzentrate, die durch Auflösen der Wirkstoffe in einem organischen Lösungsmittel, z. B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höher siedenden Kohlenwasserstoffen oder Mischungen der organischen Lösungsmittel unter Zusatz von einem oder mehreren Tensiden ionischer und/oder nichtionischer Art (Emulgatoren) hergestellt werden. Geeignete Emulgatoren sind beispielsweise alkylarylsulfonsaure Calcium-Salze, Fettsäurepolyglykolester, Alkyarylpolyglykolether, Fettalkoholpolyglykolether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolyether, Sorbitanester und Polyoxyethylensorbitanfettsäureester;

- Stäubemittel, die durch Vermahlen der Wirkstoffe mit fein verteilten festen anorganischen oder organischen Stoffen, z.B. Talkum, natürlichen Tonen, wie Kaolin, Bentonit und Pyrophyllit, Diatomeenerde oder Mehlen erhalten werden;
- Auf Wasser oder Öl basierende Suspensionskonzentrate, die beispielsweise durch Naß-Vermahlung mittels Perlmühlen hergestellt werden können;
- Wasserlösliche Pulver;
- Wasserlösliche Konzentrate;
- Granulate, wie wasserlösliche Granulate, wasserdispergierbare Granulate sowie Granulate für die Streu- und Bodenapplikation;
- Spritzpulver, die neben Wirkstoff noch Verdünnungs- oder Inertstoffe und Tenside enthalten;
- Kapselsuspensionen und Mikrokapselformulierungen;
- Ultra-Low-Volume-Formulierungen.

Die oben genannten Formulierungsarten sind dem Fachmann bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: K. Martens, "Spray Drying Handbook", 3rd Ed., G. Goodwin Ltd., London. 1979; W. van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker, N.Y. 1973; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Auflage 1986; "Perry's Chemical Engineer's Handbook", 5th Ed., McGraw-Hill, N.Y. 1973, Seiten 8-57.

Die notwendigen Formulierungshilfsmittel wie Inertmaterialien, Tenside, Lösungsmittel und weitere Zusatzstoffe sind ebenfalls bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; C. Marsden, "Solvents Guide", 2nd Ed., Interscience, N.Y. 1963; H. von Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N.Y.; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1976; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Watkins,

"Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd Ed., Darland Books, Caldwell N.J.; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Haus r Verlag München, 4. Auflage 1986.

Je nach Art der Formulierung enthalten die nutzpflanzenschützenden Mittel in der Regel 0,1 bis 99 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 95 Gew.-%, eines oder mehrerer Safener der allgemeinen Formel I oder einer Kombination von Safener und Herbizid. Weiterhin enthalten sie 1 bis 99,9, insbesondere 5 bis 99,8 Gew.-%, eines oder mehrerer fester oder flüssiger Zusatzstoffe und 0 bis 25, insbesondere 0,1 bis 25 Gew.-% eines Tensids. In emulgierbaren Konzentraten beträgt die Wirkstoffkonzentration in der Regel 1 bis 90, insbesondere 5 bis 80 Gew.-%. Stäubemittel enthalten üblicherweise 1 bis 30, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-% Wirkstoff. In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration in der Regel 10 bis 90 Gew.-%.

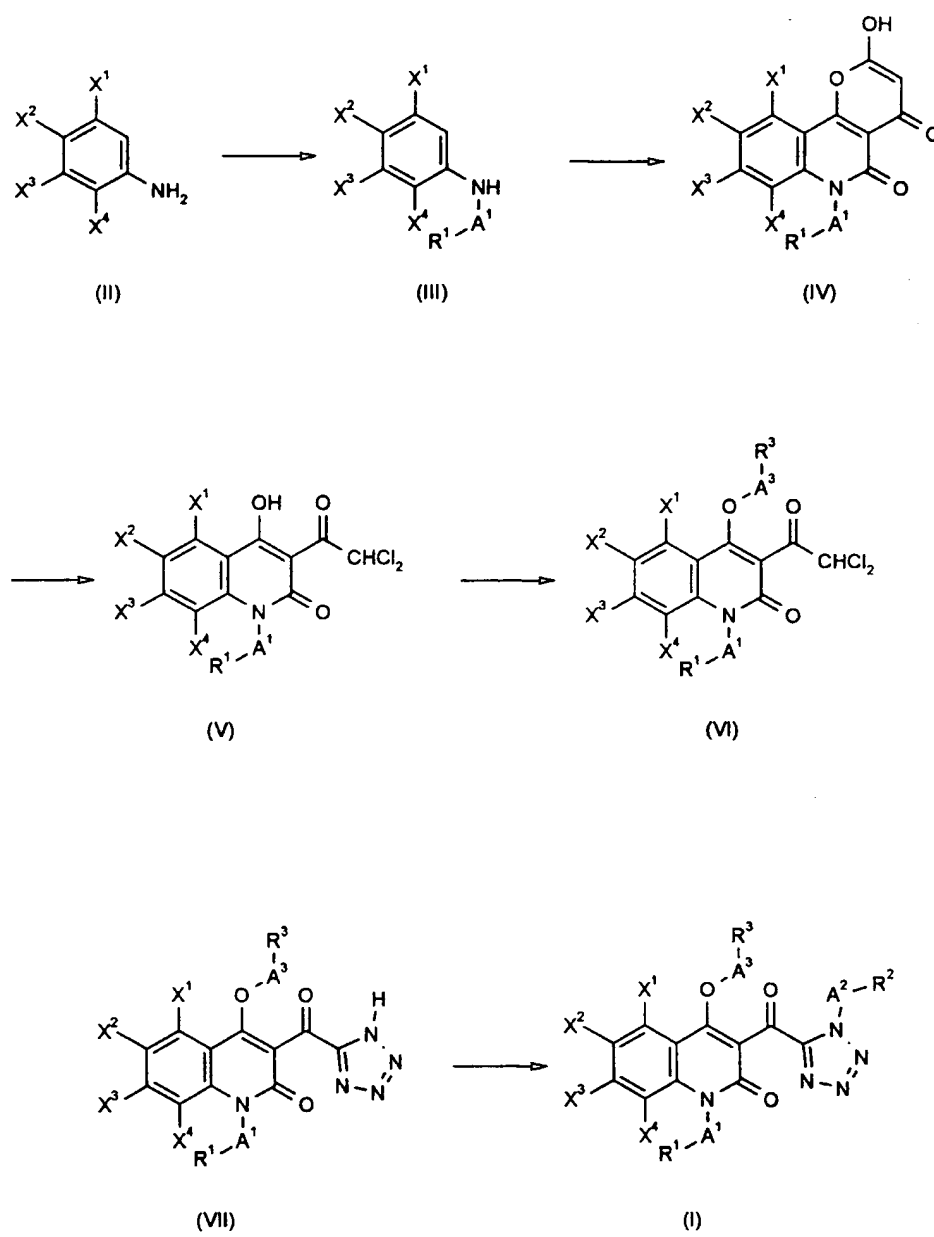
Außer den vorstehend genannten Formulierungshilfsmitteln können die nutzpflanzenschützenden Mittel gegebenenfalls übliche Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Konservierungs-, Frostschutz-, Füll-, Träger- und Farbstoffe, Entschäumer, Verdunstungshemmer sowie den pH-Wert oder die Viskosität beeinflussende Mittel enthalten.

Vor der Anwendung werden die nutzpflanzenschützenden Mittel gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt, beispielsweise werden Spritzpulver, emulgierbare Konzentrate, wasserlösliche und wasserdispergierbare Granulate mit Wasser verdünnt. Andere Granulate, Stäubemittel sowie sprühbare Lösungen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr verdünnt. Die erforderliche Aufwandmenge der nutzpflanzenschützenden Mittel variiert auch mit äußeren Bedingungen, wie Temperatur und Feuchtigkeit.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I können nach dem unten angegebenen Reaktionsschema hergestellt werden: Die Aniline der allgemeinen Formel II sind

käuflich oder gemäß dem Fachmann bekannten Methoden herstellbar. Die Verbindungen der allgemeinen Formeln III, VI und I können jeweils aus den im Reaktionsschema gezeigten Vorstufen gemäß dem Fachmann bekannten Reaktionen, wie Alkylierungen oder Acylierungen von Amino- oder Hydroxyverbindungen, hergestellt werden. Solche Alkylierungen oder Acylierungen sind beispielsweise bekannt aus Houben-Weyl Bd. VI/3, Georg-Thieme Verlag, Stuttgart, 1965, Seiten 24 und 49; Houben-Weyl Bd. VIII, Georg-Thieme Verlag, Stuttgart, 1952, S. 543. Die Reaktionen, die zu den Verbindungen der allgemeinen Formeln IV, V und VII führen, sind beispielsweise aus *J. Heterocyclic Chem.*, **21**, 1881 (1984), *Aus. J. Chem.*, **16**, 480 (1963) und *J. Chem. Soc.*, **1959**, 444 bekannt.

19



Beispiele

1. FORMULIERUNGSBEISPIELE

1.1 STÄUBEMITTEL

10 Gew.-% einer Verbindung der allgemeinen Formel I oder einer Mischung eines Herbizids mit einer Verbindung der allgemeinen Formel I und 90 Gew.-% Talkum werden gemischt und in einer Schlagmühle feinst gemahlen.

1.2 WASSERDISPERGIERBARES GRANULAT

75 Gew.-% einer Verbindung der allgemeinen Formel I oder einer Mischung eines Herbizids mit einer Verbindung der allgemeinen Formel I, 10 Gew.-% ligninsulfonsaures Calcium, 5 Gew.-% Natriumlaurylsulfat, 3 Gew.-% Polyvinylalkohol und 7 Gew.-% Kaolin werden gemischt, in einer Stößmühle gemahlen und das so erhaltene Pulver in einem Wirbelbett durch Aufsprühen von Wasser als Granulierflüssigkeit granuliert.

2. HERSTELLBEISPIELE

2.1 1,2-DIHYDRO-4-HYDROXY-1-ETHYL-3-(5-TETRAZOLYLCARBONYL)-2-CHINOLON

2,6 g (40 mmol) Natriumazid werden zu einer Lösung von 3,0 g (10 mol) 3-Dichloracetyl-1-ethyl-1,2-dihydro-4-hydroxy-2-chinolon in 50 ml Dimethylformamid gegeben und 36 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Verdünnen mit 500 ml Eiswasser wird abfiltriert und das Filtrat mit verdünnter Salzsäure auf einen pH-Wert von 4 eingestellt. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 2,0 g (70% der Theorie) 1,2-Dihydro-4-hydroxy-1-ethyl-3-(5-tetrazolylcarbonyl)-2-chinolon mit einem Schmelzpunkt von 229° C.

Die in nachfolgenden Tabellen aufgeführten Verbindungen der allgemeinen Formel I können in analoger Weise hergestellt werden. Die hier verwendeten Abkürzungen bedeuten:

Bn	:	Benzyl	c-Pr	:	cyclo-Propyl
i-Pr	:	iso-Propyl	Pr	:	Propyl
Ph	:	Phenyl	t-Bu	:	tertiär-Butyl
F.P.	:	Festpunkt			

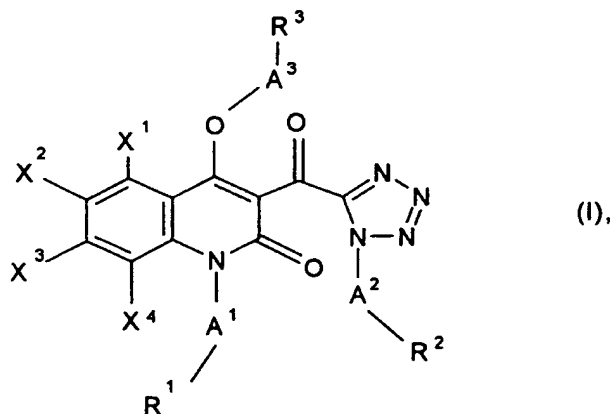
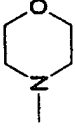


Tabelle 1

Nr.	-A ¹ -R ¹	-A ² -R ²	-A ³ -R ³	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	F.P. [°C]
1	-CH ₃	-H	-H	H	Cl	H	H	244
2	-CH ₃	-H	-H	H	F	H	H	239
3	-CH ₃	-H	-H	H	CH ₃	H	H	242
4	-CH ₃	-H	-H	H	OCH ₃	H	H	221
5	-CH ₃	-H	-H	H	H	Cl	H	243
6	-CH ₃	-H	-H	H	H	Br	H	
7	-CH ₃	-H	-H	H	H	CF ₃	H	
8	-CH ₃	-H	-H	H	H	OCH ₃	H	245
9	-CH ₃	-H	-H	H	H	OCF ₃	H	
10	-CH ₃	-H	-H	Cl	H	Cl	H	
11	-CH ₃	-H	-H	OCH ₃	H	OCH ₃	H	
12	-CH ₃	-H	-H	CH ₃	H	CH ₃	H	
13	-CH ₃	-H	-H	H	H	Cl	Cl	
14	-CH ₃	-H	-H	H	H	Br	Br	
15	-CH ₃	-H	-H	Cl	H	H	Cl	
16	-CH ₃	-H	-CO-CH ₃	H	H	H	H	
17	-CH ₃	-H	-CH ₃	H	H	H	H	

Nr.	-A ¹ -R ¹	-A ² -R ²	-A ³ -R ³	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	F.P. [°C]
18	-CH ₃	-H	-C ₂ H ₅	H	H	H	H	
19	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	
20	-CH ₃	-CO-CH ₃	-CO-CH ₃	H	H	H	H	
21	-CH ₃	-H	-CO-Ph	H	H	H	H	
22	-CH ₃	-H	-Bn	H	H	H	H	
23	-(CH ₂) ₃ CH ₃	-H	-H	H	H	H	H	
24	-CH ₂ CH ₂ Ph	-H	-H	H	H	H	H	
25	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	-H	-H	H	H	H	H	
26	-C ₂ H ₅	-H	-H	H	Cl	H	H	
27	-C ₂ H ₅	-H	-H	H	OCH ₃	H	H	
28	-C ₂ H ₅	-H	-H	H	Bn	H	H	
29	-C ₂ H ₅	-H	-H	H	OPh	H	H	
30	-C ₂ H ₅	-H	-CO-CH ₃	Cl	H	H	Cl	
31	-C ₂ H ₅	-H	-H	H	N(CH ₃) ₂	H	H	
32	-C ₂ H ₅	-H	-H	H	N(C ₂ H ₅) ₂	H	H	
33	-C ₂ H ₅	-H	-H	H		H	H	
34	-C ₂ H ₅	-H	-CH ₃	H	H	H	H	
35	-C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	
36	-C ₂ H ₅	-CO-CH ₃	-CO-CH ₃	H	H	F	H	
37	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	H	H	H	H	
38	-C ₂ H ₅	-H	-H	H	H	H	H	229

Nr.	-A ¹ -R ¹	-A ² -R ²	-A ³ -R ³	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	F.P. [°C]
39	-Bn	-H	-H	H	H	H	Cl	
40	-Bn	-H	-Bn	H	I	H	H	
41	-Bn	-H	-CH ₃	H	H	Br	H	
42	-Bn	-H	-CO-CH ₃	H	H	H	F	
43	-Bn	-H	-H	H	OC ₂ H ₅	H	H	
44	-Bn	-H	-H	H	OCF ₃	H	H	
45	-Bn	-H	-H	H	OBn	H	H	
46	-Bn	-H	-H	H	OCH ₂ CH=CH ₂	H	H	
47	-Ph	-H	-H	H	H	H	OH	
48	-Ph	-H	-H	H	Cl	H	H	
49	-C ₆ H ₄ -(4-Cl)	-H	-H	H	H	H	NH ₂	
50	-C ₆ H ₄ -(4-Cl)	-H	-H	H	OPh	H	H	
51	-C ₆ H ₄ -(4-OCH ₃)	-H	-H	H	H	H	H	
52	-C ₆ H ₃ -(3,5-Br ₂)	-H	-H	H	CO ₂ C ₂ H ₅	H	H	
53	-C ₆ H ₃ -(2,4-Me ₂)	-H	-H	H	Br	H	H	
54	-CO-CH ₃	-H	-CO-CH ₃	H	H	CO ₂ CH ₃	H	
55	-CO-CH ₃	-H	-CO-Bn	H	H	H	H	
56	-CO-CH ₃	-H	-H	H	H	H	H	
57	-CO-C ₂ H ₅	-H	-H	H	H	H	H	
58	-CO-C ₂ H ₅	-H	-H	H	Cl	H	Cl	
59	-CO-Ph	-H	-H	H	OCH ₃	H	OCH ₃	
60	-CO-Bn	-H	-H	H	H	H	H	

Nr.	A ¹ -R ¹	A ² -R ²	A ³ -R ³	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	F.P. [°C]
61	-c-Pr	-H	-H	H	H	H	H	
62	-c-Pr	-H	-CO-CH ₃	H	H	H	H	
63	-c-Pr	-H	-H	H	N(C ₂ H ₅) ₂	H	H	
64	-c-Pr	-H	-H	H	N(i-Pr)CH ₃	H	H	
65	-Pr	-H	-H	H	H	H	H	
66	-Pr	-H	-H	H	Cl	H	Cl	
67	-Pr	-H	-H	H	OCH ₃	H	OCH ₃	
68	-i-Pr	-H	-CO-CH ₃	H	H	H	H	
69	-i-Pr	-H	-CO-Ph	H	H	H	H	
70	-i-Pr	-H	-CO-Ph	H	H	H	H	
71	-CH ₂ -C≡CH	-CO ₂ CH ₃	-H	F	H	H	H	
72	-CH ₂ -C≡CH	-H	-cyclo- C ₆ H ₁₁	H	OCF ₂ H	H	H	
73	-CH ₂ -C≡CH	-CH ₂ OCH ₃	-H	H	H	H	SCH ₃	
74	-CH ₂ -C≡CH	-CO ₂ CH ₃	-H	H	OH	H	H	
75	-t-Bu	-CH ₂ OCH ₃	-H	CH ₃	Cl	H	H	
76	-t-Bu	-CO ₂ CH ₃	-H	H	O-i-Pr	Cl	H	
77	-t-Bu	-CO ₂ CH ₃	-H	H	H	OCH ₂ C≡CH	H	
78	-t-Bu	-CHO	-H	H	SCH ₃	H	H	
79	-t-Bu	-CHO	-H	SC ₂ H ₅	H	H	H	
80	-C ₆ H ₁₁	-CHO	-H	H	-	H	CO- CH ₃	

Nr.	A ¹ -R ¹	A ² -R ²	A ³ -R ³	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	F.P. [°C]
81	-C ₆ H ₁₁	-CONHCH ₃	-H	H	H	H	H	
82	-C ₆ H ₁₁	-CONHCH ₃	-H	CO ₂ -t-Bu	H	H	H	
83	-t-Bu	-CONHCH ₃	-H	NH ₂	H	OCH=CH ₂	H	
84	-C ₆ H ₁₁	-CON(CH ₃) ₂	-H	H	OCH ₂ CH=CH ₂	H	H	
85	-C ₆ H ₁₁	-CON(CH ₃) ₂	-H	CO-CF ₃	H	H	H	
86	-t-Bu	-CON(CH ₃) ₂	-H	H	OCH(CF ₃) ₂	H	H	
87	-C ₆ H ₁₁	-H	-CO ₂ C ₂ H ₅	H	H	OCH ₂ CH ₂ Cl	H	
88	-t-Bu	-H	-CO ₂ C ₂ H ₅	H	H	H	F	
89	-C ₆ H ₁₁	-H	-CO ₂ C ₂ H ₅	H	H	H	SC ₂ H ₅	
90	-C ₆ H ₁₁	-H	-CO ₂ Bn	F	H	Cl	H	
91	-C ₆ H ₁₁	-H	-CO ₂ Bn	F	H	OCH ₃	H	
92	Ph	H	H	H	H	H	H	
93	Ph	H	H	H	CH ₃	H	H	
94	Ph	H	H	H	C ₂ H ₅	H	H	
95	Ph	H	H	H	i-Pr	H	H	
96	Ph	H	H	H	F	H	H	
97	Ph	H	H	H	CF ₃	H	H	
98	Ph	H	H	H	OCF ₃	H	H	
99	Bn	H	H	H	H	H	H	209

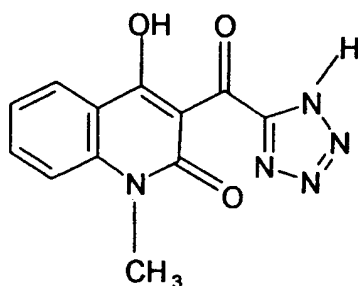
Nr.	-A ¹ -R ¹	-A ² -R ²	-A ³ -R ³	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	F.P. [°C]
100	Bn	H	H	H	CH ₃	H	H	
101	Bn	H	H	H	i-Pr	H	H	
102	Bn	H	H	H	C ₂ H ₅	H	H	
103	Bn	H	H	H	F	H	H	
104	Bn	H	H	H	CF ₃	H	H	
105	Bn	H	H	H	OCF ₃	H	H	
106	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃	H	H	
107	C ₂ H ₅	H	H	H	C ₂ H ₅	H	H	
108	C ₂ H ₅	H	H	H	i-Pr	H	H	244
109	C ₂ H ₅	H	H	H	F	H	H	250
110	CH ₃	H	H	H	t-Bu	CH ₃	H	
111	CH ₃	H	H	H	H	F	H	
112	CH ₃	H	H	H	H	H	H	275
113	CH ₃	H	H	H	H	H	H	
114	CH ₃	H	H	H	H	H	H	
115	H	H	H	H	H	H	H	
116	H	H	H	H	CH ₃	H	H	
117	H	H	H	H	C ₂ H ₅	H	H	
118	H	H	H	H	F	H	H	
119	H	H	H	H	H	CH ₃	H	

Nr.	-A ¹ -R ¹	-A ² -R ²	-A ³ -R ³	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	F.P. [°C]
120	Pr	H	H	H	CH ₃	H	H	
121	Pr	H	H	H	F	H	H	
122	Pr	H	H	H	C ₂ H ₅	H	H	
123	i-Pr	H	H	H	CH ₃	H	H	
124	i-Pr	H	H	H	C ₂ H ₅	H	H	
125	i-Pr	H	H	H	F	H	H	
126	i-Pr	H	H	H	CF ₃	H	H	
127	c-Pr	H	H	H	CH ₃	H	H	
128	c-Pr	H	H	H	C ₂ H ₅	H	H	
129	c-Pr	H	H	H	F	H	H	
130	c-Pr	H	H	H	CF ₃	H	H	

Tabelle 2

Nr.	-A ¹ -R ¹ -X ⁴ -	-A ² -R ²	-A ³ -R ³	X ¹	X ²	X ³	F.P. [°C]
1	-(CH ₂) ₂ -	-H	-H	H	Cl	H	
2	-(CH ₂) ₂ -	-H	-H	H	OCH ₃	H	
3	-(CH ₂) ₂ -	-H	-CO-CH ₃	H	H	H	
4	-(CH ₂) ₂ -	-H	-CH ₃	H	H	NH ₂	
5	-(CH ₂) ₂ -	-CO-CH ₃	-H	OH	H	H	
6	-(CH ₂) ₂ -	-CO-CH ₃	-H	H	Cl	H	
7	-(CH ₂) ₂ -	-CHO	-H	H	H	CF ₃	
8	-(CH ₂) ₂ -	-CHO	-H	Cl	H	H	
9	-(CH ₂) ₂ -	-H	-CO ₂ -i-Pr	H	Br	H	
10	-(CH ₂) ₂ -	-H	-CO ₂ -i-Pr	OCF ₃	H	H	
11	-(CH ₂) ₃ -	-H	-H	H	H	H	215
12	-(CH ₂) ₃ -	-CO-CH ₃	-H	OH	H	H	
13	-(CH ₂) ₃ -	-H	-CHO	H	OCF ₃	H	
14	-CH ₂ OCH ₂ -	-CO-CH ₃	-H	H	H	CF ₃	
15	-CH ₂ OCH ₂ -	-H	-CO ₂ C ₂ H ₅	Cl	H	Cl	
16	-CH ₂ NHCH ₂ -	-CHO	-H	H	Br	H	
17	-CH ₂ NHCH ₂ -	-H	-CO ₂ C ₂ H ₅	Cl	H	H	
18	-(CH ₂) ₂ -	-H	-H	H	H	H	228

3. BIOLOGISCHE BEISPIELE



S1

Die Schadwirkung an den Pflanzen wird auf einer Skala von 0 bis 100% optisch im Vergleich zu unbehandelten Kontrollpflanzen bewertet. Dabei bedeuten:

- 0% : keine erkennbare Schädigung im Vergleich zu unbehandelten Kontrollpflanzen
- 100% : totale Schädigung, d.h. Pflanze stirbt ab.

3.1. WIRKUNG IM VORAUFLAUF

Samen beziehungsweise Rhizomstücke mono- und dikotyle Schad- und Nutzpflanzen werden in Töpfchen von 9 cm Durchmesser in sandiger Lehmerde ausgelegt und mit Erde bedeckt. Hierzu alternativ werden für den Reis-Test Reispflanzen sowie in dieser Nutzpflanzenkultur unerwünschte Schädpflanzen in einem mit Wasser übersättigten Boden kultiviert. Die als emulgierbare Konzentrate formulierten erfindungsgemäßen Mittel aus Safener und Herbiziden sowie in parallelen Versuchen die entsprechend formulierten Einzelwirkstoffe werden dann als Emulsionen mit einer Wassermenge von umgerechnet 800 l/ha in unterschiedlichen Dosierungen auf die Oberfläche der Abdeckerde appliziert oder beim Reis-Test in das Bewässerungswasser gegossen. Anschließend werden die

Töpfe zur weiteren Kultivierung der Pflanzen im Gewächshaus unter optimalen Bedingungen gehalten. Die optische Bewertung der Schäden an Nutz- und Schadpflanzen erfolgt nach dem Auflaufen dieser Pflanzen, d.h. etwa 2 bis 4 Wochen nach Versuchsbeginn. Die Versuche zeigen, daß die erfindungsgemäßen Mittel, welche beispielsweise den Safener S1 in Kombination mit jeweils einem der Sulfonylharnstoffe 3-(4,6-Dimethoxypyrimid-2-yl)-1-[3-(N-methylsulfonyl-N-methylamino)pyridin-2-yl-sulfonyl]harnstoff und 3-(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2-methoxycarbonyl-5-iod-phenylsulfonyl)harnstoff (Natriumsalz) im Verhältnis von Safener zu Herbizid von 2:1 oder 17:1 enthalten, eine gute Wirkung gegen ein breites Spektrum von mono- und dikotylen Schadpflanzen auf, wobei die Schäden an den Nutzpflanzen wie Mais oder Reis im Vergleich zur Anwendung der Herbizide ohne Safener wesentlich, d.h. um 50 bis 100 % reduziert sind.

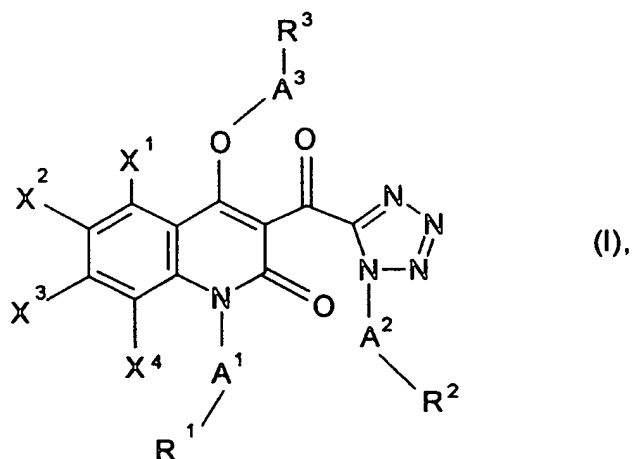
3.2. WIRKUNG IM NACHAUFLAUF

Samen beziehungsweise Rhizomstücke mono- und dikotyler Schad- und Nutzpflanzen werden in Töpfchen von 9 cm Durchmesser in sandiger Lehmerde ausgelegt und mit Erde bedeckt. Hierzu alternativ werden für den Reis-Test Reispflanzen sowie in dieser Nutzpflanzenkultur unerwünschte Schadpflanzen in einem mit Wasser übersättigten Boden kultiviert. Im Dreiblattstadium, d.h. etwa drei Wochen nach Beginn der Aufzucht werden die Versuchspflanzen mit den als emulgierbare Konzentrate oder Stäubemittel formulierten erfindungsgemäßen Mitteln aus Safener und Herbiziden sowie in parallelen Versuchen mit den entsprechend formulierten Einzelwirkstoffe behandelt. Dazu werden die erfindungsgemäßen Mittel und die Vergleichsmittel mit einer Wassermenge von umgerechnet 800 l/ha in unterschiedlichen Dosierungen auf die grünen Pflanzenteile gesprüht oder beim Reis-Test auch in das Bewässerungswasser gegossen. Die Töpfe werden zur weiteren Kultivierung der Pflanzen im Gewächshaus unter optimalen Bedingungen gehalten. Die optische Bewertung der Schäden an Nutz- und Schadpflanzen erfolgt nach weiteren 2 bis 3 Wochen. Die

Versuche zeigen, daß die erfindungsgemäßen Mittel, welche beispielsweise den Safener S1 in Kombination mit jeweils einem der Sulfonylharnstoffe 3-(4,6-Dimethoxypyrimid-2-yl)-1-[3-(N-methylsulfonyl-N-methylamino)pyridin-2-yl-sulfonyl]harnstoff und 3-(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2-methoxycarbonyl-5-iod-phenylsulfonyl)harnstoff (Natriumsalz) im Verhältnis von Safener zu Herbizid von 2:1 oder 17:1 enthalten, im Nachauflauf ebenfalls eine gute Wirkung gegen ein breites Spektrum von mono- und dikotylen Schadpflanzen aufweisen, wobei die Schäden an den Nutzpflanzen wie Mais oder Reis im Vergleich zur Anwendung der Herbizide ohne Safener wesentlich, d.h. um 50 bis 100% reduziert sind.

Patentansprüche

1. Gegebenenfalls mindestens ein Herbizid enthaltende nutzpflanzenschützende Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt mindestens eines substituierten 3-(5-Tetrazolylcarbonyl)-2-chinolons der allgemeinen Formel I, gegebenenfalls auch in seiner Salzform



in der

-A¹-, -A²- und -A³- jeweils unabhängig voneinander eine direkte Bindung oder eine divalente Einheit aus der Gruppe -C(=Y)-, -C(=Y)-Z-, -S(=O)-, -SO₂- und -SO₂NR⁴-;

Y Sauerstoff oder Schwefel;

Z Sauerstoff, Schwefel oder NR⁴;

R¹, R², R³ und R⁴ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl-C₁-C₆-Alkyl, gegebenenfalls substituiertes C₂-C₆-Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes C₂-C₆-Alkynyl, gegebenenfalls substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Nitro, Cyano, Thiocyanato, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-

Alkylsulfonyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkynyl, C₃-C₉-Cycloalkyl, das unsubstituiert oder substituiert sein kann, Phenyl, das unsubstituiert oder substituiert sein kann, Heterocyclyl mit insgesamt 3 bis 6 Ringatomen, wovon 1 bis 3 Heteroringatome sind und aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel stammen und der Heterocyclus unsubstituiert oder substituiert sein kann, substituiertes C₁-C₆-Alkyl;

X¹, X², X³ und X⁴ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Amino, Carboxyl, Formyl, Hydroxy, Halogen, Nitro, Cyano, Thiocyanato, -B-R⁵, -B-R⁶, oder zwei benachbarte X gemeinsam mit den Ringatomen, an denen sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen teilgesättigten oder ungesättigten Ring, der bis zu 3 gleiche oder verschiedene Heteroatome aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff enthalten kann, wobei dieser Ring unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, C₁-C₄-Alkyl und Oxo substituiert sein kann, bildend;

-A¹-R¹ und X⁴ gemeinsam mit den Ringatomen, an denen sie gebunden sind, einen fünf-, sechs- oder siebengliedrigen teilgesättigten oder ungesättigten Ring, der bis zu 3 gleiche oder verschiedene Heteroatome aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff enthalten kann, wobei dieser Ring unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, C₁-C₄-Alkyl und Oxo substituiert sein kann, bildend;

-B- eine direkte Bindung oder eine divalente Einheit aus der Gruppe -S(=O)_p-, -S(=O)_p-O-, -C(=Y)-, -C(=Y)-Y-, -O-CO₂-, -NR⁷-, -NR⁷-O-, -NR⁷-(C=O)-, -NR⁷-CO₂-, -NR⁷-CO-NR⁸- und -O-;

R⁵ jeweils substituiertes oder unsubstituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl oder C₂-C₆-Alkynyl;

R^6 einen teil- oder ungesättigten carbocyclischen Rest, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, Phenyl oder Heterocyclyl, die jeweils substituiert oder unsubstituiert sein können;

R^7 und R^8 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_1 - C_5 -Alkylcarbonyl, Phenyl oder Benzyl;

p 0, 1 oder 2

bedeuten.

2. Nutzpflanzenschützende Mittel nach Anspruch 1, worin

$-A^1$ - und $-A^2$ - eine direkte Bindung;

$-A^3$ - eine direkte Bindung oder eine divalente Einheit aus der Gruppe $-C(=Y)-$ und $-C(=Y)-Z-$;

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl- C_1 - C_6 -Alkyl, gegebenenfalls substituiertes C_2 - C_6 -Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes C_2 - C_6 -Alkynyl, gegebenenfalls substituiertes C_3 - C_9 -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, C_2 - C_4 -Alkenyl, C_2 - C_4 -Alkynyl, C_3 - C_9 -Cycloalkyl, das unsubstituiert oder substituiert sein kann, Phenyl, das unsubstituiert oder substituiert sein kann, Heterocyclyl mit insgesamt 3 bis 6 Ringatomen, wovon 1 bis 3 Heteroringatome sind und aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel stammen und der Heterocyclus unsubstituiert oder substituiert sein kann, substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl;

X^1 , X^2 , X^3 und X^4 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Amino, Hydroxy, Halogen, C_1 - C_6 -Alkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_2 - C_6 -Alkynyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_2 - C_6 -Alkenyloxy,

C₂-C₆-Alkinyloxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylcarbonyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl oder C₁-C₄-Alkylthiocarbonyl, wobei die vorstehend genannten Kohlenwasserstoffreste durch ein oder mehrere gleiche oder verschiedene Halogenatome substituiert sein können;

-A¹-R¹ und X⁴ gemeinsam mit den Ringatomen, an denen sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen teilgesättigten oder ungesättigten Ring, der bis zu 3 gleiche oder verschiedene Heteroatome aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff enthalten kann, wobei dieser Ring unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, C₁-C₄-Alkyl und Oxo substituiert sein kann, bildend;

bedeuten.

3. Nutzpflanzenschützende Mittel nach Anspruch 1 oder 2, worin

-A¹- und -A²- jeweils eine direkte Bindung;

-A³- eine direkte Bindung oder eine divalente Einheit aus der Gruppe -CO-, -CO₂- und -CONR⁴-;

R¹, R², R³ und R⁴ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl-C₁-C₆-Alkyl, gegebenenfalls substituiertes C₂-C₄-Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes C₂-C₄-Alkynyl, gegebenenfalls substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkynyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, Phenyl, das unsubstituiert oder substituiert sein kann, Heterocycl mit insgesamt 3 bis 6 Ringatomen, wovon 1 bis 3 Heteroringatome sind und aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel stammen und der Heterocyclus unsubstituiert oder substituiert sein kann, substituiertes C₁-C₆-Alkyl;

X^1 , X^2 , X^3 und X^4 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Amino, Hydroxy, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_2 - C_4 -Alkenyloxy, C_2 - C_4 -Alkinyloxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Alkylcarbonyl oder C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl, wobei die vorstehend genannten Kohlenwasserstoffreste durch ein oder mehrere gleiche oder verschiedene Halogenatome substituiert sein können;

$-A^1-R^1$ und X^4 gemeinsam mit den Ringatomen, an denen sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen teilgesättigten oder ungesättigten Ring, der ein Sauerstoffatom oder bis zu zwei Stickstoffatome enthalten kann, wobei dieser Ring unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe C_1 - C_4 -Alkyl und Oxo substituiert sein kann, bildend;

bedeuten.

4. Nutzpflanzenschützende Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3 enthaltend mindestens ein Herbizid.
5. Nutzpflanzenschützende Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, enthaltend mindestens ein Herbizid aus den Gruppen

- A) Phenoxyphenoxycarbonsäuren und Heteroaryloxyphenoxycarbonsäuren
- B) Sulfonylharnstoffe
- C) Imidazolinone
- D) Triazolopyrimidinsulfonamide
- E) Pyrimidinyloxy-pyrimidincarbonsäurederivate
- F) Pyrimidinyloxy-benzoesäurederivate
- G) Cyclohexandionoxime
- H) Benzoylcyclohexandione

oder

- I) S-(N-Aryl-N-alkyl-carbamoylmethyl)-dithiophosphonsäureester.

6. Verfahren zum Schutz von Nutzpflanzen vor den phytotoxischen Eigenschaften von Herbiziden, dadurch gekennzeichnet, daß Mittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 in einer Nutzpflanzenkultur verwendet werden.
7. Substituierte 3-(5-Tetrazolylcarbonyl)-2-chinolone der allgemeinen Formel I nach Anspruch I, mit der Maßgabe, daß
- a) R^1 nicht Methyl ist, wenn $-A^1$ -, $-A^2$ - und $-A^3$ - jeweils eine direkte Bindung und R^2 , R^3 , X^1 , X^2 , X^3 und X^4 jeweils Wasserstoff sind;
 - b) $-A^1$ - R^1 und X^4 nicht gemeinsam $-(CH_2)_2$ - bilden, wenn $-A^2$ - und $-A^3$ jeweils eine direkte Bindung und R^2 , R^3 , X^1 , X^2 und X^3 jeweils Wasserstoff sind;
 - c) $-A^1$ - nicht eine direkte Bindung bedeutet, wenn R^1 Wasserstoff ist.
8. Substituierte 3-(5-Tetrazolylcarbonyl)-2-chinolone nach Anspruch 7, in denen
- $-A^1$ - und $-A^2$ - jeweils eine direkte Bindung
 $-A^3$ - eine direkte Bindung oder eine divalente Einheit aus der Gruppe $-C(=Y)-$ und $-C(=Y)-Z-$;
- R^1 , R^2 , R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl- C_1 - C_6 -Alkyl, gegebenenfalls substituiertes C_2 - C_6 -Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes C_2 - C_6 -Alkynyl, gegebenenfalls substituiertes C_3 - C_9 -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, C_2 - C_4 -Alkenyl, C_2 - C_4 -Alkynyl, C_3 - C_9 -Cycloalkyl, das unsubstituiert oder substituiert sein kann, Phenyl, das unsubstituiert oder substituiert sein kann, Heterocyclyl mit insgesamt 3 bis 6 Ringatomen, wovon 1 bis 3 Heteroringatome sind und aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel stammen und der Heterocyclus unsubstituiert oder substituiert sein kann, substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl;

X^1 , X^2 , X^3 und X^4 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Amino, Hydroxy, Halogen, C_1 - C_6 -Alkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_2 - C_6 -Alkynyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_2 - C_6 -Alkenyloxy, C_2 - C_6 -Alkinyloxy, C_1 - C_6 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Alkylcarbonyl, C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl, C_1 - C_4 -Alkylthiocarbonyl, wobei die vorstehend genannten Kohlenwasserstoffreste durch ein oder mehrere gleiche oder verschiedene Halogenatome substituiert sein können;

$-A^1-R^1$ und X^4 gemeinsam mit den Ringatomen, an denen sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen teilgesättigten oder ungesättigten Ring, der bis zu 3 gleiche oder verschiedene Heteroatome aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff enthalten kann, wobei dieser Ring unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl und Oxo substituiert sein kann, bildend;

bedeuten.

9. Substituierte 3-(5-Tetrazolylcarbonyl)-2-quinolone nach Anspruch 7 oder 8, in denen

$-A^1$ - und $-A^2$ - jeweils eine direkte Bindung,

$-A^3$ - eine direkte Bindung oder eine divalente Einheit aus der Gruppe $-C(=O)-$, $-C(=O)-O-$ und $-C(=O)-NR^4$;

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl- C_1 - C_6 -Alkyl, gegebenenfalls substituiertes C_2 - C_4 -Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes C_2 - C_4 -Alkynyl, gegebenenfalls substituiertes C_3 - C_6 -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, C_2 - C_4 -Alkenyl, C_2 - C_4 -Alkynyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, Phenyl, das unsubstituiert oder substituiert sein kann, Heterocyclyl mit insgesamt 3 bis 6 Ringatomen, wovon 1 bis 3 Heteroringatome sind und aus der

Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel stammen und der Heterocyclus unsubstituiert oder substituiert sein kann, substituiertes C₁-C₆-Alkyl;

X¹, X², X³ und X⁴ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Amino, Hydroxy, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₂-C₄-Alkenyloxy, C₂-C₄-Alkinyloxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylcarbonyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, wobei die vorstehend genannten Kohlenwasserstoffreste durch ein oder mehrere gleiche oder verschiedene Halogenatome substituiert sein können;

-A¹-R¹ und X⁴ gemeinsam mit den Ringatomen, an denen sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen teilgesättigten oder ungesättigten Ring, der bis zu zwei Stickstoffatome enthalten kann und dieser Ring unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe C₁-C₄-Alkyl und Oxo substituiert sein kann, bildend;

bedeuten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/02819

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 A01N43/713 A01N43/90 A01N47/06 A01N47/22 C07D401/06
C07D257/04 C07D215/58 //(A01N43/713, 57:14, 47:36, 47:34, 43:653,
43:60, 43:50, 43:42, 39:02, 35:10), (A01N43/90, 57:14, 47:36, 47:34,

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A01N C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 93 10783 A (MERCK SHARP & DOHME) 10 June 1993 cited in the application see claims 7,9	7-9
A	C. O. KAPPE & T. KAPPE: "Quinolizines and Indolizines. Part 16 (1). Synthesis of Pyrrolo(3,2,1-ij)quinolin-4-ones with potential fungicidal activity." J. HETEROCYCLIC CHEM., vol. 26, - 1989 pages 1555-1560, XP002076729 cited in the application see compound Nr. 25 (scheme 4 and S. 1560).	7-9
A	EP 0 120 483 A (MERRELL DOW PHARMA) 3 October 1984 see claim 1	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 September 1998

Date of mailing of the international search report

24/09/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Klaver, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/02819

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 43:653,43:60,43:50,43:42,39:02,35:10)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 91 07401 A (SCHERING CORP) 30 May 1991 see claims 1,6,10 -----	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 September 1998

Date of mailing of the international search report

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Klaver, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/02819

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9310783 A	10-06-1993	EP 0614363 A JP 7501313 T US 5475008 A	14-09-1994 09-02-1995 12-12-1995
EP 0120483 A	03-10-1984	US 4735948 A AU 562115 B AU 2595284 A CA 1241001 A DK 165684 A,B, JP 1769842 C JP 4052273 B JP 59176276 A PT 78289 B	05-04-1988 28-05-1987 27-09-1984 23-08-1988 26-09-1984 30-06-1993 21-08-1992 05-10-1984 22-04-1986
WO 9107401 A	30-05-1991	US 5064837 A AU 646007 B AU 6872191 A CA 2068514 A EP 0593461 A FI 922121 A HU 64523 A JP 5501566 T US 5318971 A	12-11-1991 03-02-1994 13-06-1991 14-05-1991 27-04-1994 11-05-1992 28-01-1994 25-03-1993 07-06-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/02819

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 A01N43/713 A01N43/90 A01N47/06 A01N47/22 C07D401/06
C07D257/04 C07D215/58 //(A01N43/713,57:14,47:36,47:34,43:653,
43:60,43:50,43:42,39:02,35:10),(A01N43/90,57:14,47:36,47:34,

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 A01N C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 93 10783 A (MERCK SHARP & DOHME) 10.Juni 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 7,9 ---	7-9
A	C. O. KAPPE & T. KAPPE: "Quinolizines and Indolizines. Part 16 (1). Synthesis of Pyrrolo(3,2,1-ij)quinolin-4-ones with potential fungicidal activity." J. HETEROCYCLIC CHEM., Bd. 26, - 1989 Seiten 15555-1560, XP002076729 in der Anmeldung erwähnt Siehe Vbdg Nr. 25 (Schema 4 und S. 1560). ---	7-9
A	EP 0 120 483 A (MERRELL DOW PHARMA) 3.Oktober 1984 siehe Anspruch 1 ---	1-9

-/--



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8.September 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

24/09/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Klaver, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/02819

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 43:653,43:60,43:50,43:42,39:02,35:10)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 91 07401 A (SCHERING CORP) 30.Mai 1991 siehe Ansprüche 1,6,10 -----	1-9

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. September 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Klaver, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/02819

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung -
WO 9310783 A	10-06-1993	EP 0614363 A	14-09-1994
		JP 7501313 T	09-02-1995
		US 5475008 A	12-12-1995
EP 0120483 A	03-10-1984	US 4735948 A	05-04-1988
		AU 562115 B	28-05-1987
		AU 2595284 A	27-09-1984
		CA 1241001 A	23-08-1988
		DK 165684 A,B,	26-09-1984
		JP 1769842 C	30-06-1993
		JP 4052273 B	21-08-1992
		JP 59176276 A	05-10-1984
		PT 78289 B	22-04-1986
WO 9107401 A	30-05-1991	US 5064837 A	12-11-1991
		AU 646007 B	03-02-1994
		AU 6872191 A	13-06-1991
		CA 2068514 A	14-05-1991
		EP 0593461 A	27-04-1994
		FI 922121 A	11-05-1992
		HU 64523 A	28-01-1994
		JP 5501566 T	25-03-1993
		US 5318971 A	07-06-1994